

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-175150

(43)Date of publication of application : 13.07.1993

(51)Int.Cl.

H01L 21/205
H01L 21/302
H01L 27/12

(21)Application number : 04-141807

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 02.06.1992

(72)Inventor : SHIMOYAMA KENJI
GOTO HIDEKI

(30)Priority

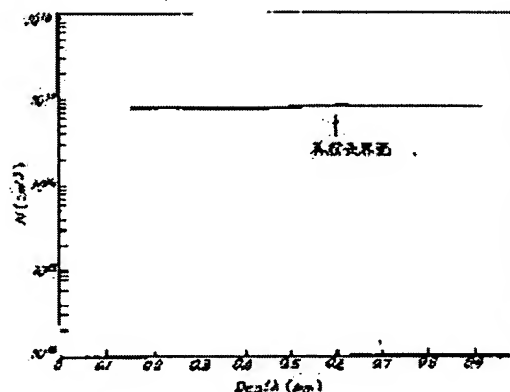
Priority number : 03164707 Priority date : 04.07.1991 Priority country : JP

(54) COMPOUND SEMICONDUCTOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the cleanness of a boundary of recrystallization so as to stabilize the concentration of a carrier by etching the surface of a single-crystal substrate or thin film immediately before growing a compound semiconductor thin film in a vapor phase while a group III organometallic gas, hydride containing a group V element, or group V organometallic gas is made to flow.

CONSTITUTION: When the surfaces of a single-crystal substrate and thin film are subjected to gas etching in a growing chamber immediately before growing a compound semiconductor thin film in a vapor phase, a group III organometallic gas and/or a hydride containing a group V element or a group V organometallic gas is simultaneously introduced into the growing chamber. For example, arsine can be used as the hydride and trimethyl gallium can be used as the organometallic gas. As a result, a clean high-quality boundary of recrystallization which is free from carrier accumulation or carrier insufficiency can be obtained. Therefore, the characteristics of an element can be improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3158651
[Date of registration] 16.02.2001
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3158651号
(P3158651)

(45)発行日 平成13年4月23日(2001.4.23)

(24)登録日 平成13年2月16日(2001.2.16)

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号

H 0 1 L 21/205
21/3065
27/12

F I

H 0 1 L 21/205
27/12
21/302

G
F

請求項の数6(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-141807

(22)出願日 平成4年6月2日(1992.6.2)

(65)公開番号 特開平5-175150

(43)公開日 平成5年7月13日(1993.7.13)

審査請求日 平成11年5月24日(1999.5.24)

(31)優先権主張番号 特願平3-164707

(32)優先日 平成3年7月4日(1991.7.4)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(73)特許権者 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 下山 謙司

茨城県牛久市東猫六町1000番地 三菱化

成株式会社総合研究所内

(72)発明者 後藤 秀樹

茨城県牛久市東猫六町1000番地 三菱化

成株式会社総合研究所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

審査官 守安 太郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化合物半導体及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 化合物半導体薄膜を水素化物及び有機金属ガスを用いて気相成長する直前に、単結晶基板及び／又は単結晶薄膜の表面のガスエッチングを成長室で行ない、かつガスエッチング直後にドーピングを行う工程を含むIII-V族化合物半導体の製造方法であって、キャリアガス及びエッチングガス以外にIII族の有機金属ガス及び／又はV族元素を含む水素化物若しくはV族の有機金属ガスも同時に導入することを特徴とする化合物半導体の気相エッチング方法。

【請求項2】 前記ガスエッチング直後にドーピングを行う場合において、III族サイトに入るドーパントを用いる場合には、III族の有機金属ガスを、V族サイトに入るドーパントを用いる場合にはV族元素を含む水素化物若しくはV族の有機金属ガスを同時に導入する請求

項1記載の化合物半導体の気相エッチング方法。

【請求項3】 成長室内で前記ガスエッチングによりメサ形状の基板あるいはエピタキシャル層を形成する請求項1記載の化合物半導体の気相エッチング方法。

【請求項4】 気相エッチング用ガスとして、ハロゲン元素を含むガスを含むガスを用いる請求項1記載の化合物半導体の気相エッチング方法。

【請求項5】 気相エッチング用ガスとして、HCl、CCl₂F₂、AsCl₃及びCl₂からなる群から選ばれた少なくとも1種の塩素系反応性ガスを含むガスを用いる請求項1記載の化合物半導体の気相エッチング方法。

【請求項6】 請求項1記載の化合物半導体の気相エッチング方法で製造された化合物半導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は再成長及び選択成長により形成されたキャリア注入層あるいは電極取り出し層を有する半導体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】化合物半導体素子の性能向上のため、電子デバイスにおいては短チャンネル化に適した構造などが検討されており、また半導体レーザにおいてはOEC化に適した横接合構造などが開発されている。これらの構造を実現する有力な手法として、再成長及び選択成長により自己整合的にキャリア注入層あるいは電極取り出し層を形成する方法が一般に用いられている。その場合、基板またはエピタキシャル成長層の表面は、大気露出あるいはエッチング、洗浄等のプロセスにより不純物汚染や表面の物理的ダメージを受けてしまうので、そのままそれらの表面に再成長を行うと、素子の特性や寿命が大幅に劣化する。そのため表面のクリーニング、ダメージ層の除去を成長室内で気相エッチングを行い、連続して再成長する手法が用いられてきた。

【0003】

【発明が解決すべき課題】しかしながらかかる方法で作成された化合物半導体素子は、再成長界面の清浄度は向上するが、図1に示すようにキャリアが再成長界面で蓄積するという課題が生じた。

【0004】

【課題を解決する手段】そこで本発明者らは鋭意検討の結果通常の化合物半導体、例えばIII-V族化合物半導体であれば、例えば塩素系のエッチングガスを導入すると、表面でIII族元素の塩化物とV族元素の塩化物が形成され、これらが気相中に蒸発することによりエッチングが進行するため、ガスエッチングされた表面は、III族とV族のストイキオメトリのずれが生じ、再成長界面にキャリアの蓄積がもたらされると考え、これを解決するために、このガスエッチング中にIII族の有機金属ガス及び／又はV族元素を含む水素化物若しくはV族の有機金属ガスを同時に流すと、再成長界面にキャリアの蓄積の無い平らなプロファイルが得られることを見出し本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明の目的は、再結晶界面の、清浄度の向上と、キャリア濃度の乱れを安定させることを両立した半導体装置を得るための製造方法を提供することであり、かかる目的は、化合物半導体薄膜を水素化物及び有機金属ガスを用いて気相成長する直前に、単結晶基板及び単結晶薄膜の表面のガスエッチングを成長室で行なう工程を含むIII-V族化合物半導体の製造方法において、キャリアガス及びエッチングガス以外にIII族の有機金属ガス及び／又はV族元素を含む水素化物若しくはV族の有機金属ガスも同時に導入することの特徴とする半導体の製造方法、より好ましくは成長室内でガスエッチングにより形成されたメサ形状の基板あるいは

エピタキシャル層上に化合物半導体薄膜を再成長または選択成長させる上述の半導体結晶の製造方法、さらに好ましくは気相エッチング用ガスとして、ハロゲン元素を含むガスを用いる上述の半導体結晶の製造方法、そして上述の製造方法で製作した化合物半導体により容易に達成される。

【0006】

【作用】本発明は、化合物半導体薄膜を気相成長する直前に、単結晶基板及び単結晶薄膜の表面をガスエッチングを成長室で行なうときに、キャリアガス及びエッチングガス以外にIII族の有機金属ガス及び／又はV族元素を含む水素化物若しくはV族の有機金属ガスも同時に導入することにより、再成長界面にキャリアの蓄積の無い平らなプロファイルがえられる。

【0007】以下本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるIII-V族化合物半導体としては、一般に半導体素子として用いられるものなら特に限定されない。具体的には、GaAs、GaAlAs、InP、InAsP、InGaAsP等が挙げられる。また水素化物及び有機金属ガスについても特に限定はされず、所望の化合物半導体を得るのに必要な水素化物及び有機金属ガスを用いればよい。例えばGaAsであれば、水素化物としてはAsH₃（アルシン）やPH₃（ホスフィン）、有機金属ガスとしてはトリメチルガリウム（TMG）やトリエチルガリウム（TEG）、トリメチルアルミニウム（TMA）、トリエチルアルミニウム（TEA）、トリメチルインジウム、トリメチルインジウム等が一般に用いられる。

【0008】本発明においては、前述の水素化物と有機金属ガスを用いて化合物半導体薄膜を気相成長する直前に成長面のクリーニングのためのエッチングを成長室で行なう際に、キャリアガス及びエッチングガスと共にIII族の有機金属ガス及び／又はV族元素を含む水素化物若しくはV族の有機金属ガスを流すことを特徴としている。この時用いられる有機金属ガス及び／又は水素化物は、気相成長させようとしている化合物を構成するIII族及び／又はV族金属元素を含むものであれば特に限定されない。本発明のより好ましい態様としては、特にガスエッチング直後にドーピングを行う場合において、V族サイトに入るドーパントを用いる場合には、III族の有機金属ガスを、V族サイトに入るドーパントを用いる場合にはV族元素を含む水素化物若しくはV族の有機金属ガスを同時に導入することである。この操作により、よりヘテロ界面におけるドーパントの蓄積あるいは減少等が少なくなる。例えばシリコンをドーピングする場合にはIII族の有機金属ガスが好ましく具体的にはTMG又はTEGが好適であり、セレンをドーピングする場合にはV族元素を含む水素化物若しくはV族の有機金属ガスが好ましく具体的にはアルシンが好ましい。

【0009】またキャリアガスとしては一般に用いられ

るものであれば特に限定されず、具体例としては水素が挙げられる。エッチングガスもまた一般に用いられるものであれば特に限定されないが、好ましくはハロゲン元素を含むガスであり、より好ましくは塩素系反応性ガスであり、特に好ましくは、 HCl 、 CCl_2F_2 、 AsCl_3 及び Cl_2 からなる群より選ばれた少なくとも1つを含むガスである。

【0010】エッチングの条件としては、特に限定されないが、エッチング速度を上げるため一般には 500°C ～ 800°C が用いられる。又、エッチングガスと有機金属ガスの導入量は、成長室の大きさや所望の半導体素子の性能により大きく異なるが、一般的には有機金属ガスよりエッチングガスを多量に導入される。又、温度が下がるとエッチング速度が低下するので、温度が低い場合にはエッチングガスの量を増加させてもよい。

【0011】また流すガスの全圧は常圧以下が好ましい。以下本発明を実施例を用いて説明するが、本発明はその要旨を超えない限り実施例に限定されるものではない。

【0012】

【実施例】本実施例ではMOVPE法で成長を施す際の原料としてトリメチルガリウム（TMG）及びアルシン（ AsH_3 ）を用い、エッチングガスとして塩化水素（ HCl ）を用いた。SiドープGaAs基板（ 100 ）上に減圧（ 76Torr ）MOVPE法で $0.5\mu\text{m}$ のSiドープGaAs層（ $n=1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ）及び $1.5\mu\text{m}$ のSiドープGaAs層（ $n=1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ）をエピタキシャル成長させる。このウエハをMOVPE反応炉外に取り出し、12時間大気露出させ放置しておく。MOVPE反応炉にウエハを戻し、 $0.5\mu\text{m}$ のSiドープGaAs層（ $n=1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ）を再成長させる。再成長前にMOVPE反応炉内でウエハの表面を塩化水素ガスにより $0.3\mu\text{m}$ を気相エッチングする。ドーパントのSiはIII族サイトに入るので、III族の有機金属ガスのTMGをエッチングガスと同時に用いる。図1及び図2に、気相エッチング中にTMGを流した場合（サンプルA）とTMGを流さなかった場合（サンプルB）について、再成長させたウエハのキャリア濃度の深さ方向の分布をC-V法により測定した結果を示す。再成長前に反応炉内で気相エッチングを行わずに、そのまま成長させたサンプルCでは、図3に示すように、再成長界面でキャリア濃度の大きな空乏がみられ、この部分は高抵抗層となるためにサイリスタ現象を起こす等、素子特性にの大きな問題を及ぼしてしまう。気相エッチング中にTMGを流さなかった場合には、キャリアの蓄積が再成長界面で見られたが、TMGを流した場合には平らなプロファイルが得られた。このガスエッチング中に AsH_3 を流すと、 AsH_3 流量の増加にとも

なってエッチングレートは減少するが、キャリア濃度の蓄積については AsH_3 流量に依存しない。ガスエッチング中にTMGを流しても、エッチングレートには変化せず、キャリアの蓄積を抑制に効力を発揮した。

【0013】また、サンプルA及びBについて、移動度の深さ方向のプロファイルも測定したところ、サンプルBではキャリアの蓄積した近傍で移動度が大きく低下していたが、サンプルAでは再成長界面付近での移動度の低下がみられなかった。サンプルAでのキャリアプロファイルの平坦化は、P型不純物によるキャリアの補償によるものでなく、高品質な再成長界面が形成されていることがわかった。

【0014】さらに、これらのサンプルをSIMS分析を行ったところ、図4及び図5に示すように、気相エッチングを行わずに再成長したサンプルCでみられた酸素、炭素、シリコン等の不純物のピークが再成長界面で見られなかったが、気相エッチング中にTMGを流す流さないにかかわらず気相エッチングを行うことにより清浄な再成長界面が得られることがわかった。

【0015】以上のことから、気相エッチングを行った場合のキャリアの蓄積の有無については、気相エッチング表面でのストイキオメトリのずれが関係しているものと考えられる。

【0016】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、化合物半導体薄膜の成長直前にIII族の有機金属及び／又はV族元素を含む水素化合物若しくはV族の有機金属ガスを流しながら気相エッチングを行うことにより、従来問題とされた単結晶基板とエピタキシャル層の界面及び再成長界面の不純物汚染、酸化膜、熱変成層等を除去することにより表面の清浄化をおこないかつキャリアの蓄積や欠乏が生じない高品質な再成長界面が得られたため、従来の作製法の素子に比べて特性が大幅に向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は気相エッチング中にTMGをエッチングガスと同時に流さなかった場合の再成長面近傍のキャリア濃度プロファイルである。

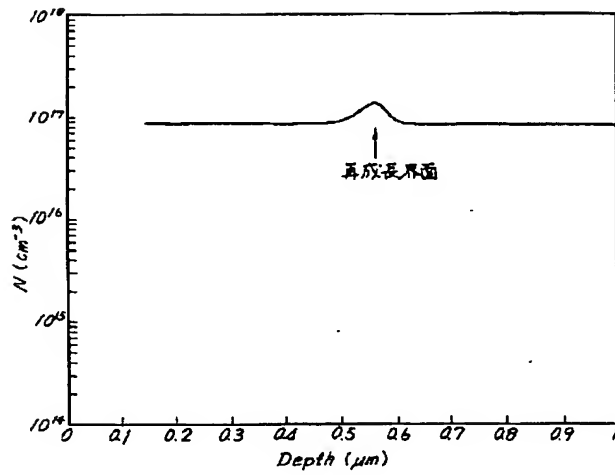
【図2】図2は気相エッチング中にTMGをエッチングガスと同時に流した場合の再成長面近傍のキャリア濃度のプロファイルである。

【図3】図3は大気露出後にエッチングを行わずに再成長させた場合の再成長面近傍のキャリア濃度のプロファイルである。

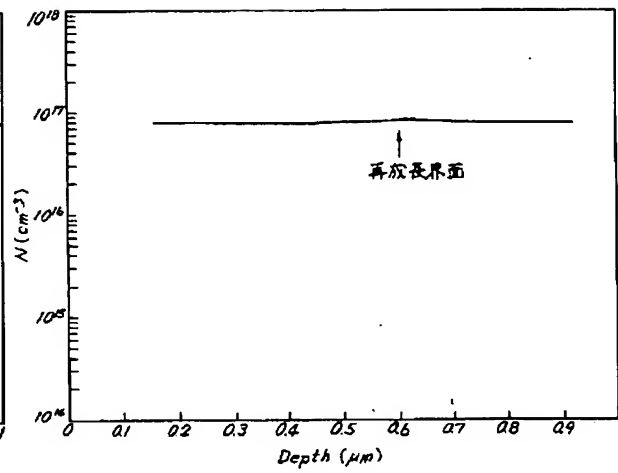
【図4】図4は大気露出後にエッチングを行わずに再成長させた場合のSIMS分析の結果である。

【図5】図5は大気露出後にガスエッチングを行ってから再成長させた場合のSIMS分析の結果である。

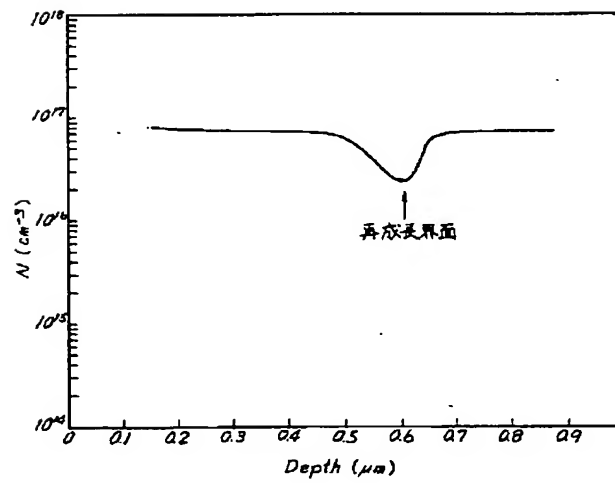
【図1】



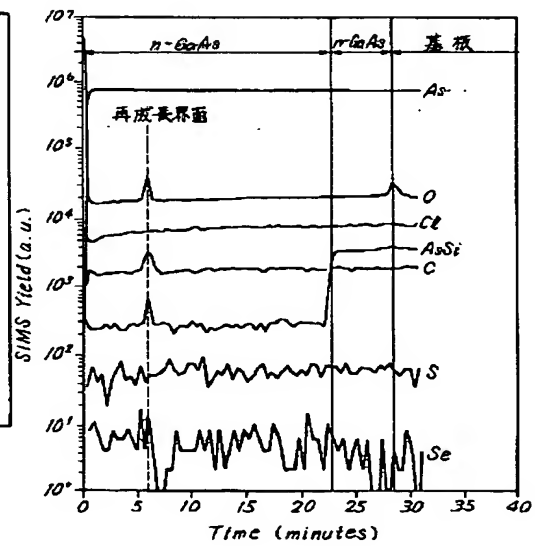
【図2】



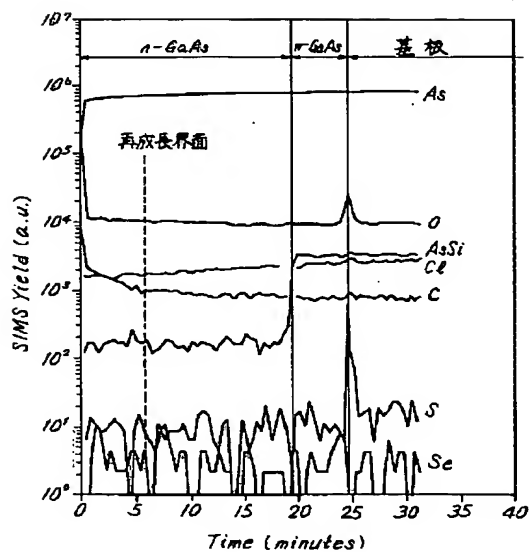
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭59-65434 (J P, A)
 特開 昭51-74580 (J P, A)
 特開 昭63-182299 (J P, A)
 特開 平4-175293 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)

H01L 21/205
 H01L 21/31
 H01L 21/3065
 C23C 16/00
 C30B 25/00